4P047

軟 X 線発光分光法による
水溶液中の水酸化物イオンと鉄の会合体の選択的電子状態観測

(理化学研究所 放射光科学総合研究センター)
徳島 高, 堀川 裕加

Selective electronic state observation of a glycine complex in aqueous solution using X-ray emission and absorption spectroscopy

(RIKEN SPring-8 center)
Takashi Tokusuhima, Yuka Horikawa

はじめに

電子は物質の性質を決める重要な要素であり、溶液中の分子の電子状態は化学反応の観点から重要である。近年、実験技術、光源などの進歩によって、溶液や液体中の分子の電子状態の観測が軟 X 線を用いた吸収分光法(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)、発光分光法(XES: X-ray emission spectroscopy)、あるいは液体分子線を利用した光電子分光法などの手法を用いて行われるようになってきた。特に、X 線を使った吸収、発光分光法は、元素選択的な観測が可能で、溶液のような多成分系においてもその威力を発揮する。我々は、大気圧下の液体をそのまま観測することが可能な、軟 X 線発光分光に注目し、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU において実験装置、実験手法の開発を進めてきた [1-5]。これまでに純液体(水、酢酸)[6-9]、溶液(酢酸、アミノ酸、炭酸)[2,10-14] あるいは有機溶媒中の水 [15,16] を対象とした電子状態の研究を行い、これらの基礎的な研究成果を元に、溶液中の会合体の研究を現在進めているところである。

本発表では、鉄イオンと水酸化物イオンの会合体の選択的電子状態観測について報告する。$FeCl_3$ を水に溶かすと加水分解し水酸化物イオンとの会合体の形で溶液中に溶解する。軟X線を使った分光実験の先行研究例としては、Fe イオンの吸収スペクトルに関する報告があるが、配位している水酸化物イオンに関する報告はない。本研究では、選択的励起によって $FeCl_3$ 水溶液中に形成される会合体の水酸化物イオンの選択的電子状態観測を行ったので、その測定結果について報告する。

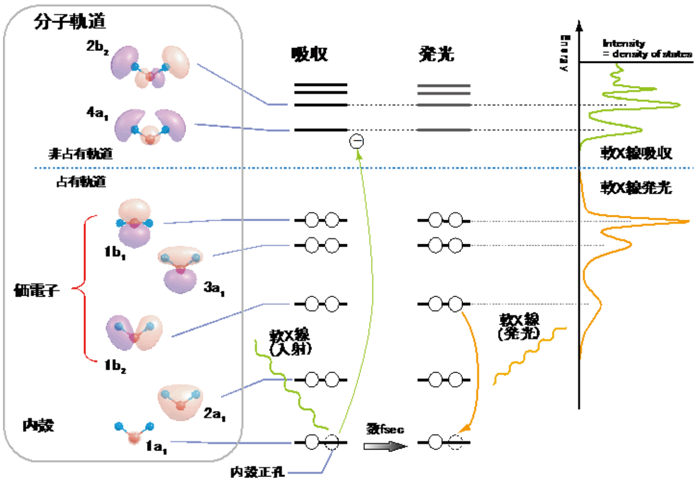

図 1. 軟 X 線吸収と発光の概念図
軟 X 線発光、吸収の原理および得られるスペクトルと分子軌道の関係を水分子を例にして模式的に示した。

原理

軟 X 線発光分光法は内殻電子の励起によって生じる励起状態の緩和過程の一つである発光を観測する手法である(図1参照)。内殻正孔の寿命は、軽元素の場合、数フェムト秒程度であり、ごく短い時間でより浅い内殻や価電子軌道から内殻正孔に電子が遷移する。この時に余剰エネルギーが軟 X 線領域の光として放出される現象が軟X線発光である。軟 X 線発光における発光の光エネルギーは、内殻と価電子の準位の差に相当するため、軟 X 線発光をエネルギー分析することによって、価電子状態を知ることができる。

実験

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU ビームライン a ブランチで行われた。液体試料の測定には、厚さ 150nm の SiC 薄膜を窓材として使用するフローセルを用いた。溶液試料は、試薬

($FeCl_3$ 和光純薬工業から購入)を超純水(Milli-Q 水)に溶かして調製した。試料は 10ml 程度の量を調製しポンプによってフローセル内を流し循環させた。XAS 測定は、電子の影響を除去するための負電位を印加したメッシュを備えたフォトダイオードを用いた全発光収量法による測定である。XES 測定は、以前に開発を行った回折格子を使った軟X線発光分光器[5]を用いた。O1s 領域の XES 測定のエネルギー分解能は約 2000E/dE である。

結果と考察

図2に示したのはO1s領域のXASスペクトルである。531~533eVの領域に、$FeCl_3$ の濃度とともに増加するピーク構造が観測される。ピークの位置は、水酸化ナトリウム水溶液の水酸化物イオン(OH^-)の吸収ピークに近いことから、スペクトルと近いことから、Fe イオンに配位している水酸化物イオンの吸収であると考えられる。

吸収スペクトルで観測されたピークに励起エネルギーを合わせて(図2中のAとBのエネルギーで測定)、軟X線発光測定を行った。図 3 に軟X線発光の測定結果を示す。ピークの帰属をはっきりさせるために、垂直偏光、水平偏光それぞれの偏光において測定を行い偏光依存性を観測した。水酸化ナトリウム水溶液の測定結果から、この領域には 2 本のピーク構造が観測されることが分かる。$FeCl_3$ 水溶液の測定結果には、ピークの構造は幅が広くなってはいるが、水酸化物イオンとほぼ対応する構造が観測された。この結果から、XAS スペクトルのピーク構造は Fe イオンに配位している水酸化物イオンの吸収であると考えられる。興味深いことに、図 2 に示した吸収スペクトルの A と B のエネルギーで測定した発光スペクトルは形状は似ているが、偏光依存性には差異がある。これは Fe イオンへの水酸化物イオンの配位に複数の形態が存在することを示唆していると考えている。

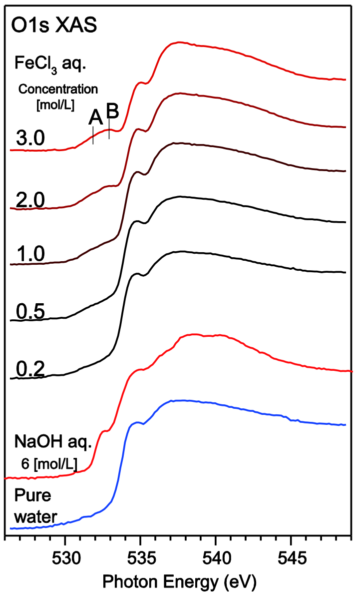

図 2 $FeCl_3$ 水溶液の XAS ペクトルの濃度依存性および比較のための純水と NaOH 水溶液のスペクトル

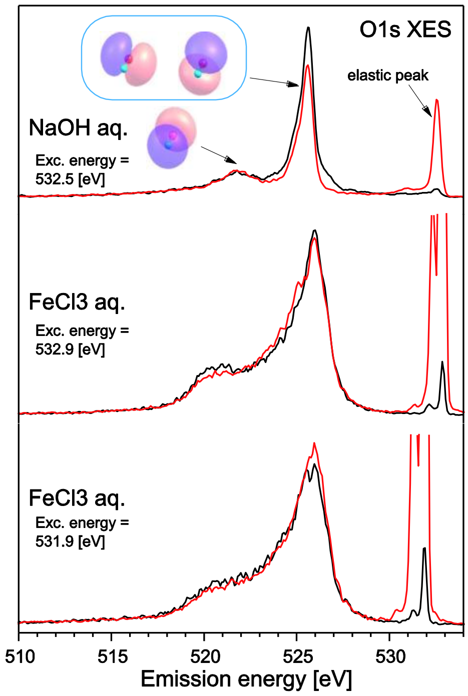

図 2 $FeCl_3$ 水溶液の XES ペクトルおよび比較のための NaOH 水溶液のスペクトル。励起エネルギーは XAS 測定の結果を元に決定された。

参考文献

1) T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi *et al.*, *Review of Scientific Instruments*, 2006, **77**, 063107 (063101-063105).
2) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, *日本物理学会誌*, 2008, **63**, 852-857.
3) 徳島高, 堀川裕加, 原田慈久, 辛埴, *放射光*, 2010, **23**, 358-369.
4) 徳島高, 堀川裕加, *応用物理*, 2011, **80**, 898-902.
5) T. Tokushima, Y. Horikawa and S. Shin, *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, **82**, 073108.
6) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **460**, 387-400.
7) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada *et al.*, *PCCP*, 2009, **11**, 1679-1682.
8) T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa *et al.*, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2010, **177**, 192-205.
9) T. Tokushima, Y. Horikawa, H. Arai *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 044517-044517.
10) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada *et al.*, *PCCP*, 2009, **11**, 8676-8679.
11) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2009, **78**, 044802.
12) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya *et al.*, *PCCP*, 2010, **12**, 9165-9168.
13) Y. Horikawa, H. Arai, T. Tokushima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **522**, 33-37.
14) Y. Horikawa, A. Yoshida, O. Takahashi *et al.*, *Journal of Molecular Liquids*, 2014, **189**, 9-12.
15) H. Arai, Y. Horikawa, K. Sadakane *et al.*, *PCCP*, 2012, **14**, 1576-1580.
16) T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi *et al.*, *PCCP*, 2014, **16**, 10753-10761.